



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 02 234 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 09 C 1/00**  
C 09 D 5/36  
C 09 D 11/02  
A 61 K 7/021  
C 09 C 1/62  
C 08 J 3/20  
C 08 K 3/22  
C 04 B 41/85

⑲ Aktenzeichen: 198 02 234.4  
⑳ Anmeldetag: 22. 1. 98  
㉔ Offenlegungstag: 30. 7. 98

DE 198 02 234 A 1

⑥6 Innere Priorität:  
197 02 994. 9 28. 01. 97  
  
⑦1 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:  
Seeger, Oliver, Dipl.-Chem. Dr., 68163 Mannheim,  
DE; Mronga, Norbert, Dipl.-Chem. Dr., 69221  
Dossenheim, DE; Schmid, Raimund, Dipl.-Chem.  
Dr., 67435 Neustadt, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤4 Goniochromatische Glanzpigmente mit carboxylathaltiger Zirkoniumoxidbeschichtung
- ⑤7 Goniochromatische Glanzpigmente auf Basis mehrfach beschichteter plättchenförmiger Substrate, die eine carboxylathaltige Zirkoniumoxidschicht als niedrigbrechende Schicht enthalten, und ihre Verwendung zum Einfärben von Lacken, Druckfarben, Tinten, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik.

DE 198 02 234 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue goniochromatische Glanzpigmente auf Basis mehrfach beschichteter plättchenförmiger Substrate, die eine carboxylathaltige Zirkoniumoxidschicht als niedrigbrechende Schicht enthalten.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der goniochromatischen Glanzpigmente zum Einfärben von Lacken, Druckfarben, Tinten, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik.

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Beschichtung von pigmentären Substraten mit einer carboxylathaltigen Zirkoniumoxidschicht.

Glanz- oder Effektpigmente werden in vielen Bereichen der Technik eingesetzt, beispielsweise in Automobillacken, in der dekorativen Beschichtung, der Kunststoffeffinfärbung, in Anstrich-, Druck-, insbesondere Sicherheitsdruckfarben sowie in der Kosmetik.

Ihre optische Wirkung beruht auf der gerichteten Reflexion von Licht an überwiegend flächig ausgebildeten, zueinander parallel ausgerichteten, metallischen oder stark lichtbrechenden Pigmentteilchen. Je nach Zusammensetzung der Pigmentplättchen erzeugen Interferenz-, Reflexions- und Absorptionsphänomene winkelabhängige Farb- und Helligkeitseindrücke.

Aufgrund ihrer nicht kopierbaren optischen Effekte gewinnen diese Pigmente zunehmende Bedeutung für die Herstellung von fälschungssicheren Wertschriften, wie Geldscheinen, Schecks, Scheckkarten, Kreditkarten, Steuernmarken, Briefmarken, Bahn- und Flugtickets, Telefonkarten, Lotterielosen, Geschenkkartenzertifikaten, Ausweisen und Identifikationskarten.

Kennzeichnungen, die mit den Effektpigmenten angefertigt wurden, und das Fehlen dieser Kennzeichnungen oder ihre Veränderung, beispielsweise in einer Farbkopie (Verschwinden von Farbflops und Glanzeffekten), sind ohne Hilfsmittel mit bloßem Auge sicher erkennbar und ermöglichen so eine leichte Unterscheidung des Originals von der Kopie.

Von besonderem Interesse sind goniochromatische Glanzpigmente, die einen winkelabhängigen Farbwechsel zwischen mehreren intensiven Interferenzfarben zeigen und durch Belegung metallischer oder hochbrechender nichtmetallischer, transparenter bis semitransparenter, plättchenförmiger Substrate mit einer Kombination aus niedrigbrechenden und hochbrechenden, reflektierenden, für sichtbares Licht zumindest teilweise durchlässigen Schichten zu erhalten sind.

So werden in den US-A-3 438 796 und 5 135 812 metallische Glanzpigmente beschrieben, die einen zentralen opaken Aluminiumfilm aufweisen, der beidseitig alternierend mit dielektrischen, niedrigbrechenden Filmen (Siliciumdioxid, Magnesiumfluorid) und transparenten Metallfilmen (Aluminium, Chrom) beschichtet ist. Aufgrund ihrer zudem sehr aufwendigen Herstellung (abwechselndes Bedampfen einer Substratfolie im Hochvakuum mit den unterschiedlichen Filmmaterialien, Entfernen der Folie von dem aufgedampften mehrschichtigen Film und dessen Zerkleinerung auf Pigmentteilchengröße) ist der zentrale Metallfilm dieser Pigmente nur an der Plättchenober- und -unterseite beschichtet.

Aus der EP-A-668 329, den DE-A-195 16 181, 195 15 988 und 44 37 753 sind goniochromatische Glanzpigmente bekannt, welche die obengenannten Nachteile nicht aufweisen und durch Beschichtung von Metallplättchen (insbesondere Aluminiumplättchen) über CVD-Verfahren (chemical vapor deposition) oder naßchemisch mit  $\text{SiO}_2$  als niedrig-

brechender Metalloxidschicht und nichtselektiv absorbierenden, Metalle, Metalloxide und/oder Metallsulfide enthaltenden Schichten hergestellt werden.

Weiterhin werden in der DE-A-195 25 503 nichtmetallische goniochromatische Glanzpigmente auf der Basis von mit hochbrechenden Metalloxiden beschichteten Glimmerplättchen oder plättchenförmigem Eisenoxid als bevorzugten Substraten beschrieben, die ebenfalls mit  $\text{SiO}_2$  als niedrigbrechender Schicht und mit Metallen wie Molybdän, Metallsulfiden wie Molybdänsulfid oder Metalloxiden wie Eisenoxid als reflektierender, für sichtbares Licht zumindest teilweise durchlässiger Schicht belegt sind.

Zirkoniumdioxid ist als hochbrechendes Metalloxid zur Beschichtung von Glimmerpigmenten und Glasflakes bekannt. Die  $\text{ZrO}_2$ -Schicht wird dabei durch saure Hydrolyse anorganischer Zirkoniumsalze oder durch Hydrolyse von Zirkoniumalkoxiden mit Wasser in Gegenwart von Butanol und jeweils anschließender Calcinierung zur Trocknung der wasserhaltigen Oxidschicht auf die Substrateilchen aufgebracht (US-A-3 087 828 und 3 437 515 sowie JP-A-116 508/1994).

In der JP-A-280 817/1992 wird Zirkoniumpropoxid in Gegenwart von Essigsäure und Wasser hydrolysiert, um Glas großflächig mit einem Zirkoniumdioxidfilm zu überziehen.

Carboxylathaltiges Zirkoniumoxid ist nicht als Material für die Beschichtung von Pigmenten bekannt. Nach Chemical Materials, 7, 1117-1123 (1995) eignen sich Zirkoniumoxidacetatfilme zur Herstellung von chemischen Sensoren, während Zirkoniumkomplexe von Carbonsäuren in der DE-A-195 23 539 als Korrosionsinhibitoren eingesetzt werden.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Material zu finden, das sich als niedrigbrechender, interferenzfähiger Film auf Pigmentsubstrate aufbringen läßt, und damit weitere goniochromatische Glanzpigmente bereitzustellen, die sich durch vorteilhafte Anwendungseigenschaften auszeichnen und auf wirtschaftliche Weise hergestellt werden können.

Demgemäß wurden goniochromatische Glanzpigmente auf Basis beschichteter plättchenförmiger Substrate gefunden, die eine carboxylathaltige Zirkoniumoxidschicht als niedrigbrechende Schicht enthalten.

Außerdem wurde die Verwendung dieser Pigmente zur Einfärbung von Lacken, Druckfarben, Tinten, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik gefunden.

Nicht zuletzt wurde ein Verfahren zur Beschichtung eines pigmentären Substrats mit einer carboxylathaltigen Zirkoniumoxidschicht gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Zirkoniumalkoxy-carboxylat in Gegenwart der Substrateilchen und eines organischen Lösungsmittels, in dem das Zirkoniumalkoxy-carboxylat löslich ist, hydrolytisch zersetzt.

Das in der Zirkoniumoxidschicht enthaltene Carboxylat weist bevorzugt die allgemeine Formel I



auf, in der R Phenyl oder Naphthyl, das jeweils durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_9$ -Alkyl oder -Alkoxy substituiert sein kann,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_9$ -Alkyl oder Wasserstoff bedeutet.

Geeignete Alkyl- und Alkoxyreste können verzweigt und unverzweigt sein, wobei die Alkylreste der aliphatischen Carbonsäuren vorzugsweise unverzweigt sind. In einzelnen seien z. B. genannt: Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert.-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl und Isononyl, wobei die Be-

zeichnungen Isooctyl und Isononyl Trivialbezeichnungen sind und von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen stammen) sowie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy und tert.-Butoxy.

Als Beispiele für substituierte Arylreste sind beispielsweise p-Methylphenyl, p-Ethylphenyl, p-Methoxyphenyl und p-Ethoxyphenyl zu nennen.

Beispiele für geeignete Carboxylate sind aliphatische Carboxylate wie Formiat, Acetat, Propionat und Butyrat und vor allem aromatische Carboxylate wie Benzoat, p-Methylbenzoat, p-Methoxybenzoat und Naphthoat, wobei p-Methylbenzoat, p-Methoxybenzoat und insbesondere Benzoat bevorzugt sind.

Bei den erfindungsgemäßen Glanzpigmenten beträgt das Molverhältnis von Carboxylat zu Zirkonium in der Regel 0,5 bis 1,5 : 1, bevorzugt 0,8 bis 1,2 : 1 und besonders bevorzugt etwa 1 : 1.

Für die bevorzugten benzoathaltigen Zirkoniumoxidschichten läßt sich daher eine ungefähre Zusammensetzung von  $[\text{ZrO}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}]_n$  bzw.  $[\text{Zr}_2\text{O}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2]_n$  angeben.

Die erfindungsgemäße carboxylathaltige Zirkoniumoxidschicht zeichnet sich durch ihren niedrigen Brechungsindex von etwa 1,7–1,8 und ihre niedrige Dichte von 1,8–1,9 g/cm<sup>3</sup> aus. Zirkoniumdioxid hat dagegen eine Dichte von 6,3 g/cm<sup>3</sup> (kubisches  $\text{ZrO}_2$ ) bzw. 5,6 g/cm<sup>3</sup> (monokliner Baddeleyit) und einen Brechungsindex von 2,1 bis 2,2.

Außerdem zeichnet sich die erfindungsgemäße carboxylathaltige Zirkoniumoxidschicht besonders durch ihren gleichmäßigen, homogenen, filmartigen Aufbau und damit ihre Fähigkeit zur Interferenz sowie ihre glatte Oberfläche aus und eignet sich daher vorteilhaft für den Ersatz der niedrigbrechenden  $\text{SiO}_2$ -Schichten, die aufgrund ihrer größeren Dichte deutlich mehr zum Gesamtgewicht des Pigments beitragen und so das Deckvermögen von Metallpigmenten erniedrigen.

Je nach der Teilchengröße und der spezifischen Oberfläche der verwendeten Substrateilchen enthalten die erfindungsgemäßen Glanzpigmente in der Regel 10 bis 75 Gew.-% carboxylathaltiges Zirkoniumoxid, bezogen auf das mit der Zirkoniumoxidschicht belegte Pigment, was im allgemeinen einer Zirkoniumoxidschichtdicke von 20 bis 500 nm entspricht.

Bei den bevorzugten erfindungsgemäßen goniochromatischen Glanzpigmenten weisen die Substrateilchen mindestens ein Schichtpaket aus

- A) der carboxylathaltigen Zirkoniumoxidschicht und
- B) einer reflektierenden Schicht, die für sichtbares Licht zumindest teilweise durchlässig ist,

sowie gewünschtenfalls zusätzlich

- C) eine äußere Schutzschicht

auf.

Unter "für sichtbares Licht zumindest teilweise durchlässig" ist dabei zu verstehen, daß in der Regel mindestens 10%, bevorzugt mindestens 30%, des auftretenden Lichts durchgelassen werden.

Die bevorzugten erfindungsgemäßen Glanzpigmente enthalten also die farblose, niedrigbrechende carboxylathaltige Zirkoniumoxidschicht (A) in Kombination mit einer reflektierenden, für sichtbares Licht zumindest teilweise durchlässigen Beschichtung (B), die nichtselektiv oder selektiv absorbierend oder farblos sein kann. Sie können mehrere, gleiche oder verschiedene Kombinationen (Schichtpakete) (A)

+ (B) aufweisen, bevorzugt ist aber die Belegung mit nur einem Schichtpaket (A) + (B). Zusätzlich kann noch zum Schutz der darunter liegenden Schicht (B) eine äußere Schicht (C) aufgebracht sein.

Die Dicke der carboxylathaltigen Zirkoniumoxidschichtung (A) beträgt, wie bereits gesagt, im allgemeinen 20 bis 500 nm, bevorzugt 100 bis 400 nm. Da die Schicht (A) im wesentlichen die Interferenzfarben der erfindungsgemäßen Pigmente bestimmt, hat sie für ein besonders ausgeprägtes Farbenspiel zeigende und daher auch besonders bevorzugte Glanzpigmente, die nur ein Schichtpaket (A) + (B) aufweisen, eine Mindestdicke von etwa 170 nm. Sind mehrere (z. B. 2, 3 oder 4) Schichtpakete (A) + (B) vorhanden, dann liegt die Schichtdicke von (A) bevorzugt bei 20 bis 200 nm.

Für die reflektierende Beschichtung (B) eignen sich sowohl hochbrechende, selektiv oder nichtselektiv absorbierende oder farblose Substanzen als auch niedrigbrechende, aber eine hohe Absorptionskonstante aufweisende, nichtselektiv absorbierende Substanzen, die selbstverständlich auch filmartig und dauerhaft abscheidbar sein müssen.

Als hochbrechende, für die Schicht (B) geeignete Materialien sind z. B. nichtselektiv absorbierende Materialien wie Metalle, Metalloxide, Metallsulfide und deren Mischungen, die auch selektiv absorbierende Metalloxide in untergeordneter Menge enthalten können, und selektiv absorbierende oder farblose Materialien wie insbesondere Metalloxide zu nennen, die in der Regel jeweils einen Brechungsindex  $n$  von  $\geq 2,0$ , vorzugsweise  $\geq 2,4$ , haben.

Im einzelnen seien als für die Schicht (B) geeignete, nichtselektiv absorbierende hochbrechende Materialien beispielsweise genannt:

- Metalle, die durch Gasphasenzersetzung flüchtiger Metallverbindungen aufgebracht werden können, wie besonders bevorzugt Molybdän, bevorzugt Eisen, Wolfram und Chrom, auch Cobalt und Nickel, sowie Gemische dieser Metalle; Metalle, die naßchemisch durch Reduktion aus Metallsalzlösungen abgeschieden werden können, wie Silber, Kupfer, Gold, Palladium und Platin sowie auch Cobalt und Nickel und Legierungen wie NiP, NiB, NiCo, NiWP, CoP und AgAu;
- Metalloxide wie bevorzugt Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Cobaltoxid ( $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) und Vanadiumoxid ( $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ) sowie auch Mischungen dieser Oxide mit den Metallen, wie insbesondere Magnetit und Eisen;
- Metallsulfide wie besonders bevorzugt Molybdänsulfid, bevorzugt Eisensulfid, Wolframsulfid und Chromsulfid, auch Cobaltsulfid und Nickelsulfid sowie Gemische dieser Sulfide wie  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  und vor allem auch Gemische dieser Sulfide mit dem jeweiligen Metall, wie insbesondere  $\text{MoS}_2$  und Molybdän, und Gemische mit Oxiden des jeweiligen Metalls, wie  $\text{MoS}_2$  und Molybdänoxide.

Als nichtselektiv absorbierende hochbrechende Schicht (B) eignen sich z. B. auch Schichten farbloser hochbrechender Materialien wie Zirkoniumdioxid und insbesondere Titandioxid, in die nichtselektiv absorbierendes (schwarzes) Material (z. B. Kohlenstoff) eingebaut ist oder die mit diesem Material beschichtet sind (EP-A-499 864).

Als Beispiele für selektiv absorbierende hochbrechende Schichtmaterialien (B) sind insbesondere farbige Oxide wie bevorzugt Eisen(III)oxid ( $\alpha$ - und  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , rot), Chrom(III)oxid (grün) und auch Vanadumpentoxid (orange) sowie farbige Nitride wie Titanitrid ( $\text{TiN}$ , blau) zu nennen.

Beispiele für geeignete farblose hochbrechende Schicht-

materialien (B) sind insbesondere Metalloxide wie Zirkondioxid und vor allem Titandioxid.

Schließlich eignen sich als niedrigbrechende, nichtselektiv absorbierende Materialien mit hohen Absorptionskonstanten für die Schicht (B) insbesondere Metalle wie Aluminium.

Da die Schicht (B) nicht deckend, sondern für sichtbares Licht zumindest teilweise durchlässig (semitransparent) sein soll, ist sie in Abhängigkeit von den optischen Eigenschaften der ausgewählten Schichtmaterialien unterschiedlich dick.

So beträgt ihre Schichtdicke für nichtselektiv absorbierende hochbrechende Materialien wie Metalle, schwarze Metalloxide und Sulfide im allgemeinen 1 bis 100 nm, wobei für stark absorbierende Metalle wie Molybdän und Chrom Schichtdicken von etwa 1 bis 25 nm, für schwächer absorbierende Materialien wie Magnetit Schichtdicken von etwa 10 bis 50 nm und für metallsulfidhaltige Materialien wie MoS<sub>2</sub>-enthaltende Schichten Schichtdicken von 5 bis 20 nm bevorzugt sind.

Bei farbigen hochbrechenden Metalloxidschichten (B) beträgt die Schichtdicke üblicherweise 1 bis 500 nm, vorzugsweise 10 bis 150 nm.

Niedrigbrechende, aber stark absorbierende Aluminiumschichten (B) sind schließlich in der Regel 1 bis 25 nm, bevorzugt 5 bis 20 nm, dick.

Sind mehrere Schichtpakete (A) + (B) enthalten, so erniedrigt sich die Schichtdicke der Beschichtungen (B) üblicherweise um etwa 50 bis 75%.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Glanzpigmente noch eine äußere Schicht (C) aufweisen, die insbesondere zum Schutz darunterliegender, im wesentlichen metallischer oder reduzierte (niederwertige) Metalloxide enthaltender Schichten (B) dient.

Die Schicht (C) kann aus niedrigbrechenden oder hochbrechenden Metalloxiden, die sowohl farblos als auch selektiv absorbierend sein können, aufgebaut sein. Geeignet sind z. B. Siliciumdioxid, Siliciumoxidhydrat, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Zinndioxid, Titandioxid, Zirkonoxid, Eisen(III)oxid und Chrom(III)oxid, wobei Siliciumdioxid und Aluminiumoxid bevorzugt sind.

Die Schicht (C) kann auch eine durch Gasphasenpassivierung zu erhaltende, phosphat-, chromat- und/oder vanadat-haltige oder auch phosphat- und SiO<sub>2</sub>-haltige Schicht sein (EP-A-595 131 und DE-A-44 14 079), die insbesondere auch den Einsatz von eine weitgehend metallische Schicht (B) aufweisenden, erfindungsgemäßen Glanzpigmenten in Wasserbasislacken oder anderen wäßrigen Systemen ermöglicht.

Die Dicke der Schicht (C) beträgt im allgemeinen etwa 1 bis 400 nm, vorzugsweise 5 bis 250 nm.

Als Substrat eignen sich für die erfindungsgemäßen Glanzpigmente schließlich sowohl metallische Plättchen als auch silikatische Plättchen, die jeweils bereits mit hochbrechenden Metalloxiden beschichtet sein können, sowie plättchenförmige Metalloxide und -sulfide.

Als metallische Substrate kommen z. B. neben Stahl, Kupfer und seinen Legierungen wie Messing und Bronzen vor allem Aluminium und seine Legierungen wie Aluminiumbronze in Betracht.

Bevorzugt sind Aluminiumflakes, die in einfacher Weise durch Herausstanzen aus Aluminiumfolie oder nach gängigen Verdünnungs- und Mahltechniken herzustellen sind.

So sind beispielsweise Aluminiumpigmente geeignet, die nach dem sogenannten Hall-Verfahren in Testbenzin durch Naßmahlung hergestellt werden. Ausgangsmaterial ist ein atomisierter, spratziger Aluminiumgrieß, welcher in Kugelmøhlen in Testbenzin und in Gegenwart eines Schmiermit-

tels zu plättchenförmigen Teilchen verformt bzw. zerkleinert und anschließend klassiert wird.

Es können handelsübliche Produkte eingesetzt werden. Jedoch sollte die Oberfläche der Aluminiumteilchen weitgehend frei von Fetten oder anderen Belegmitteln sein. Diese Substanzen können zum Teil durch Lösungsmittelbehandlung oder besser, wie in der DE-A-42 23 384 beschrieben, durch oxidative Behandlung entfernt werden.

Selbstverständlich können auch Aluminiumplättchen, die über physical vapor deposition (PVD) hergestellt worden sind, als Substratmaterial verwendet werden.

Weiterhin können die metallischen Substratteilchen passiviert sein, d. h., insbesondere gegenüber Wasser stabilisierende Beschichtungen aufweisen. Beispielfhaft sei hier auf Farbe + Lack 97, 4/1991, S. 311-314 und die dort zitierte Literatur sowie auf die DE-A-42 36 332 hingewiesen.

Als passivierende Beschichtungen sollen dabei auch Metalloxidschichten verstanden werden. Beispiele für weitere geeignete Substrate sind daher eisenoxidbeschichtete Metallpigmente (z. B. EP-A-33 457) mit goldener bis roter Eigenfarbe und zart pastellfarbene titandioxidbeschichtete Metallpigmente (z. B. EP-A-338 428).

Als silikatische Substrate kommen insbesondere helle bzw. weiße Glimmer in Betracht, wobei Schuppen von vorzugsweise naß vermahlenem Muskovit besonders bevorzugt sind. Selbstverständlich können auch andere natürliche Glimmer wie Phlogopit und Biotit, künstliche Glimmer, Talk- und Glasschuppen verwendet werden.

Die silikatischen Plättchen sind bereits mit einer Schicht aus hochbrechendem Metalloxid belegt. Hierfür eignen sich farblose hochbrechende Metalloxide wie Titan- und Zirkonoxid, Zink- und Zinnoxid und Bismutoxychlorid und absorbierende hochbrechende Metalloxide wie Eisen- und Chromoxide, Ilmenit oder auch Gemische dieser Oxide. Aluminium- und Siliciumoxid können ebenfalls, jedoch nur in untergeordneter Menge, enthalten sein.

Bevorzugte Substratmaterialien sind Glimmerplättchen, die eine im wesentlichen aus Titandioxid bestehende Oxidbeschichtung aufweisen, welche nur geringe Mengen (im allgemeinen < 5 Gew.-%) weiterer, vorzugsweise farbloser, Metalloxide enthält. Derartige Pigmente sind allgemein bekannt und im Handel unter den Bezeichnungen Iridin® (Merck, Darmstadt), Flonac® (Kemira Oy, Pori) oder Mearlin® (Mearl Corporation, New York) erhältlich.

Die Dicke der TiO<sub>2</sub>-Schicht (geometrische Schichtdicke) beträgt üblicherweise 10 bis 300 nm, vorzugsweise 20 bis 200 nm. Besonders vorteilhaft können auch Glimmerpigmente mit nur dünnen TiO<sub>2</sub>-Beschichtungen (etwa 20 bis 40 nm) als Substrate verwendet werden.

Interessante Substratmaterialien sind auch titandioxidbeschichtete Glimmerpigmente, deren TiO<sub>2</sub>-Beschichtung teilweise reduziert ist und die neben unverändertem TiO<sub>2</sub> reduzierte Titanspezies mit Oxidationszahlen < 4 bis 2 (niedere Oxide wie Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bis zu TiO, Titanoxynitride sowie Titanitrid) enthält. Die reduzierten Pigmente sind farbintensiver als die unreduzierten TiO<sub>2</sub>-belegten Pigmente, und ihre Körperfarbe verschiebt sich mit zunehmendem Reduktionsgrad in Richtung der Absorptionsfarbe der Reduktionsprodukte des Titans, also in den blauen bis violetten Farbtonbereich. Ihre Herstellung kann bekanntermaßen durch Reduktion mit Ammoniak, Wasserstoff sowie auch Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoff/Ammoniak-Gemischen (vgl. EP-A-332 071, DE-A-195 11 696 und DE-A-195 11 697 sowie den dort beschriebenen Stand der Technik) erfolgen, wobei die in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen reduzierten Pigmente in der Regel auch Kohlenstoff enthalten.

Beispiele für weiterhin geeignete Substratmaterialien

sind vor allem plättchenförmige Eisenoxide, bevorzugt plättchenförmiges Eisen(III)oxid  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das mit Silicium (EP-A-14 382), Aluminium (EP-A-68 311) oder Aluminium und Mangan (EP-A-265 820) dotiert ist sowie plättchenförmiger Magnetit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, plättchenförmiges Bismutoxychlorid BiOCl (EP-A-315 849) und plättchenförmiges Molybdänsulfid. Prinzipiell sind auch plättchenförmiges Titandioxid und Zirkondioxid geeignet, diese Materialien können jedoch nur in aufwendiger Weise hergestellt werden (US-A-4 168 986). Statt dieser hochbrechenden Materialien können auch niedrigbrechende Siliciumdioxidplättchen eingesetzt werden, die jedoch aufwendig herzustellen sind (WO-A-93/8237). Schließlich eignen sich auch Bornitrid- und Graphitplättchen als Substratmaterialien.

Die Größe der Substratteilchen ist bei den erfindungsgemäßen Glanzpigmenten an sich nicht kritisch und kann auf den jeweiligen Anwendungszweck abgestimmt werden. In der Regel haben die plättchenförmigen Teilchen mittlere größte Durchmesser von etwa 1 bis 200 µm, insbesondere etwa 5 bis 100 µm, und Dicken von etwa 0,1 bis 1 µm, insbesondere um etwa 0,5 µm bei metallischen und um etwa 0,3 µm bei nichtmetallischen Substraten. Ihre spezifische freie Oberfläche (BET) liegt üblicherweise bei 0,1 bis 15 m<sup>2</sup>/g, insbesondere bei 0,1 bis 5 m<sup>2</sup>/g bei metallischen und 1 bis 12 m<sup>2</sup> bei nichtmetallischen Substraten.

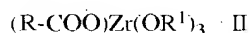
Die bevorzugten erfindungsgemäßen Glanzpigmente zeigen sehr kräftige und extrem winkelabhängige Interferenzfarben. Die Effekte sind dabei den in der EP-A-668 329 für goniochromatische Glanzpigmente auf metallischer Basis bzw. den in der DE-A-195 25 503 für goniochromatische Glanzpigmente auf Basis nichtmetallischer, (semi)transparenter Substrate beschriebenen Effekten vergleichbar.

Für die metallischen Glanzpigmente ist dabei im Lack ein "hartermetallischer Glanz und ein sehr gutes Deckvermögen charakteristisch, während die nichtmetallischen Glanzpigmente im Lack einen weicheeren, scheinbar aus der Tiefe kommenden Glanz zeigen, weshalb sie auch die Illusion räumlicher Tiefe hervorrufen.

Die bevorzugten erfindungsgemäßen Glanzpigmente zeichnen sich durch den gleichmäßigen, homogenen und filmartigen Aufbau ihrer interferenzfähigen Beschichtung aus, welche die Substratplättchen allseitig umhüllt und nicht nur die Plättchenober- und -unterseite bedeckt.

Die Herstellung erfolgt bevorzugt durch mehrfache Beschichtung der Substratplättchen über Gasphasenzersetzung flüchtiger Metallverbindungen (CVD-Verfahren) oder nach chemisch über hydrolytische Zersetzung insbesondere organischer Metallverbindungen.

Die erfindungsgemäße carboxylathaltige Zirkoniumoxidschicht (A) wird dabei vorteilhaft nach chemisch durch Hydrolyse eines Zirkoniumalkoxy-carboxylats der allgemeinen Formel II



in der R die oben genannte Bedeutung besitzt und R<sup>1</sup> für (vorzugsweise unverzweigtes) C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, bevorzugt für C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, besonders bevorzugt für C<sub>3</sub>-Alkyl steht, in Gegenwart der Substratteilchen und eines organischen Lösungsmittels, in welchem das Zirkoniumalkoxy-carboxylat löslich ist, aufgebracht.

Das Zirkoniumalkoxy-carboxylat II wird dabei zweckmäßigerweise durch Mischen der entsprechenden Carbonsäure mit einer Zirkoniumtetraalkoxidlösung in einem möglichst wasserfreien organischen Lösungsmittel hergestellt und in Form dieser Lösung bei der Beschichtung eingesetzt.

Ein günstiges molares Verhältnis von Carbonsäure zu Zirkoniumalkoxid beträgt dabei 0,8 bis 1,2 : 1, vorzugsweise

etwa 1 : 1, man kann jedoch auch mit einem Überschuß an Säure arbeiten.

Als Lösungsmittel eignen sich insbesondere aliphatische Alkohole, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkohole und besonders bevorzugt C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohole wie Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol und tert.-Butanol, wobei Ethanol und Isopropanol ganz besonders bevorzugt sind.

Vorteilhaft wird so viel Lösungsmittel verwendet, daß das Zirkoniumalkoxy-carboxylat II als 5 bis 70, vorzugsweise 10 bis 40 gew.-%ige Lösung vorliegt.

Bei der anschließenden Hydrolyse muß mindestens die stöchiometrisch für die Umsetzung der Alkoxygruppen erforderliche Menge Wasser eingesetzt werden. Mit zunehmender Wassermenge steigt die Hydrolysegeschwindigkeit, jedoch nimmt auch die Wahrscheinlichkeit zu, daß das Zirkoniumalkoxy-carboxylat neben den Substratteilchen hydrolysiert und ausfällt und nicht filmartig auf den Substratteilchen abgeschieden wird. Günstige Molverhältnisse von Wasser zu Zirkonium betragen daher im allgemeinen < 40 : 1, bevorzugt 10 bis 1,5 : 1 und besonders bevorzugt 5 bis 1,5 : 1.

Die Hydrolyse kann durch Zugabe von Säure oder Base katalysiert werden, d. h., der pH-Wert des Hydrolysegemisches kann im Bereich von 3 bis 10 liegen. Vorzugsweise beträgt der pH-Wert jedoch 4 bis 7, d. h., man kann in der Regel ohne weiteren Säurezusatz allein mit der ohnehin meist leicht sauren Zirkoniumalkoxy-carboxylatlösung arbeiten.

Man kann die Hydrolyse bei einer Temperatur von -20°C bis knapp unterhalb des Siedepunktes des bzw. der anwesenden Lösungsmittel vornehmen. Bevorzugt sind Temperaturen von 10 bis 60°C, insbesondere Raumtemperatur.

Zweckmäßigerweise wird eine Suspension der Substratteilchen in einem möglichst wasserfreien organischen Lösungsmittel, in dem das Zirkoniumalkoxy-carboxylat ebenfalls löslich ist, vorgelegt.

Als Lösungsmittel sind hierbei vor allem die bereits genannten Alkohole sowie auch mehrwertige C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkohole wie Ethylenglykol, Propylenglykol oder Glycerin geeignet, wobei der in der Zirkoniumalkoxy-carboxylatlösung eingesetzte Alkohol nicht mit dem zur Suspendierung verwendeten Alkohol identisch sein muß.

Weiterhin können auch aprotische Lösungsmittel wie Ketone,  $\beta$ -Diketone, Ether, vor allem cyclische Ether, und stickstoffhaltige Lösungsmittel, z. B. auch amidische Lösungsmittel, wie Aceton, Diethylketon, Acetylaceton, Tetrahydrofuran, Dioxan, Trioxan, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Pyridin und Acetonitril eingesetzt werden.

Verfahrenstechnisch geht man bei der erfindungsgemäßen Beschichtung mit dem carboxylathaltigen Zirkoniumoxid zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Man legt Substratteilchen, organisches Lösungsmittel und gewünschtenfalls Wasser vor und dosiert die Zirkoniumalkoxy-carboxylatlösung, vorzugsweise kontinuierlich, zu. Vorteilhaft ist es, das Wasser nicht mitvorzulegen, sondern ebenfalls kontinuierlich, bevorzugt in Form einer Lösung oder Mischung mit einem der genannten organischen Lösungsmittel, z. B. als wässriger Alkohol, zuzugeben.

Um eine Agglomeratbildung während des Beschichtungsvorgangs zu verhindern, kann die Suspension einer starken mechanischen Beanspruchung wie Pumpen, kräftigem Rühren oder Einwirken von Ultraschall unterzogen werden.

Die Isolierung der mit der carboxylathaltigen Zirkoniumoxidschicht (A) belegten Substratteilchen kann üblicherweise nach einer Nachrührzeit von etwa 1 bis 6 h durch Abfiltrieren, Waschen mit organischem Lösungsmittel und an-

schließendes Trocknen (im allgemeinen 2 bis 24 h bei 20 bis 200°C, unter Normaldruck oder verminderem Druck) erfolgen.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die carboxylathaltige Zirkoniumoxidschicht (A) problemlos auch in höheren Schichtdicken (> 100 nm) in guter Qualität, d. h., als zusammenhängender, interferenzfähiger Film aufgebracht werden.

Die weitere Belegung mit den erfindungsgemäßen Schichten (B) erfolgt vorzugsweise nach CVD-Verfahren, wobei in Abhängigkeit vom gewünschten Schichtmaterial unterschiedliche Reaktionsbedingungen einzustellen sind und wobei die Reaktionstemperatur zweckmäßigerweise 350°C, bevorzugt 300°C, nicht übersteigen sollte, da die carboxylathaltige Zirkoniumoxidschicht (A) dann beginnt, Carboxylat abzuspalten und sich in eine Zirkoniumdioxidschicht umzuwandeln.

Wie aus der WO-A-93/12182 bekannt, werden metallische Schichten (B) bevorzugt durch Zersetzung von Metallcarbonylen wie Eisenpentacarbonyl, Chrom-, Molybdän-, Wolfranhexacarbonyl, Nickeltriacarbonyl und/oder Dicoaltoctacarbonyl bei 70 bis 350°C unter inerten Bedingungen aufgebracht. Für die Zersetzung des besonders bevorzugten  $\text{Mo(CO)}_6$  eignen sich dabei insbesondere Temperaturen von 200 bis 250°C.

Aluminiumschichten (B) können, wie in der DE-A-195 16 181 beschrieben, durch inerte Gasphasenzersetzung von Aluminiumorganen, insbesondere Aluminiumalkylen wie Triethyl- und Trimethylaluminium bei bevorzugten Temperaturen von 150 bis 350°C abgeschieden werden.

Als Reaktor wird insbesondere der in der WO-A-93/12182 beschriebene Wirbelschichtreaktor bevorzugt, man kann jedoch auch einen Einhausrundkolben aus Quarzglas verwenden, der über einen Motor gedreht wird, mit Gaszu- und -ableitungen in der Drehachse versehen ist und von einem zweischaligen Klappofen beheizt wird (Drehkugelfofen). Im Prinzip läßt sich auch jeder beheizbare Mischer, der die Substrateilchen mittels entsprechender Einbauten schonend bewegt und eine Gaszu- und -ableitung gestattet, als Reaktor einsetzen. Für eine kontinuierliche Verfahrensführung in technischem Maßstab eignet sich z. B. auch ein Drehrohrofen, dem die Substrateilchen und die Aluminiumalkyl-/Inertgas-Mischung fortlaufend zugeführt werden.

Metallische Schichten (B) können schließlich auch naßchemisch durch Reduktion aus geeigneten Metallsalzlösungen aufgebracht werden. Auf diese Weise können vor allem edlere Metalle wie insbesondere Silber, auch Kupfer, Gold, Cobalt, Nickel, Palladium und Platin abgeschieden werden. Wie in der EP-A-353 544 beschrieben, eignen sich hierfür eine Reihe von Reduktionsmitteln, insbesondere milde organische Reduktionsmittel, z. B. Zucker wie Glucose und Dextrose und auch Formaldehyd.

In der Regel werden jedoch die über die Gasphase aufbrachten Metallschichten aufgrund ihrer höheren Qualität (feiner kristallin, filmartig) den naßchemisch aufbrachten vorzuziehen sein, da sie meist brillantere und farbstärkere Glanzpigmente ergeben.

Die CVD-Abscheidung nichtselektiv absorbierender Schichten (B), die im wesentlichen aus niederen Metalloxiden (z. B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) bestehen, ist ebenfalls aus der WO-A-93/12182 bekannt. Die Metallcarbonyle wie Eisenpentacarbonyl oder Oxychloride wie Vanadiumoxychlorid werden hierbei mit Wasserdampf ersetzt. Wenn bei der Gasphasenzersetzung zunächst höhere Metalloxide wie  $\text{V}_2\text{O}_5$  entstehen, müssen diese anschließend z. B. mit Wasserstoff oder Ammoniak zum gewünschten Oxid reduziert werden.

Wie in der EP-A-579 091 und der DE-A-195 15 988 be-

schrieben, können nichtselektiv absorbierende metallsulfidhaltige Schichten (B) auf die mit (A) beschichteten Substrateilchen aufgebracht werden, indem man vorzugsweise durch Gasphasenzersetzung flüchtiger Metallverbindungen in Gegenwart eines Inertgases oder von Sauerstoff und/oder Wasserdampf zunächst eine Metall- bzw. Metalloxidschicht abscheidet und diese dann durch Umsetzung mit einer flüchtigen schwefelhaltigen Verbindung oder mit Schwefeldampf in die gewünschte metallsulfidhaltige Schicht (B) überführt oder die Schicht (B) direkt durch Gasphasenzersetzung flüchtiger Metallverbindungen in schwefelhaltiger Atmosphäre abscheidet.

Neben den in der EP-A-579 091 genannten schwefelhaltigen organischen Verbindungen sind als bevorzugte Schwefellieferanten insbesondere Schwefelwasserstoff und vor allem Schwefel selbst zu nennen.

Beim Einsatz von elementarem Schwefel geht man verfahrenstechnisch zweckmäßigerweise so vor, daß man feingemahlenes Schwefelpulver zusammen mit dem Substratmaterial in den Reaktor gibt, etwa 1 bis 4 h inertisiert und anschließend unter Ausschluß von Sauerstoff auf etwa 300 bis 350°C erhitzt.

Als Reaktoren eignen sich dabei die für die Beschichtung mit Aluminium genannten Reaktoren.

Eventuell vorhandene Schwefelreste lassen sich durch Sublimation im Inertgasstrom leicht entfernen. In der Regel wird dies jedoch nicht notwendig sein, da der Schwefel quantitativ (bis zu der für die Bildung des Metallsulfids stöchiometrisch erforderlichen Menge) umgesetzt wird und daher leicht in der dem gewünschten Sulfidgehalt der Schicht (B) entsprechenden Menge zugegeben werden kann. Vorzugsweise wird so viel Schwefel eingesetzt, daß die bevorzugte metallische bzw. die oxidische Ausgangsschicht zumindest von einer zusammenhängenden, dichten Sulfidschicht bedeckt ist, die eine weitere Passivierung unnötig macht. Der innen (näher zum Substrat) liegende Bereich der Schicht (B) kann dabei nahezu kein Sulfid aufweisen und im wesentlichen nur aus dem jeweiligen Metall (bzw. Metalloxid) bestehen.

Auch zur Erzeugung selektiv absorbierender Schichten (B), die im wesentlichen aus farbigen Metalloxiden oder Metalnitriden bestehen, eignen sich insbesondere bereits beschriebene CVD-Verfahren.

So ist die Abscheidung von  $\alpha$ -Eisen(III)oxid oder Chrom(III)oxid durch oxidative Zersetzung von Eisenpentacarbonyl bzw. Chromhexacarbonyl bei 200 bis 250°C hinlänglich bekannt (EP-A-33 457).

Naßchemisch könnten  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten durch hydrolytische Zersetzung von Eisen(III)salzen wie Eisen(III)chlorid und -sulfat bzw. Chrom(III)chlorid und anschließendes Überführen der gebildeten hydroxidhaltigen Schichten durch Tempern in die Oxidschichten aufgebracht werden. Ebenso könnte eine  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ -Beschichtung durch Hydrolyse von  $\text{TiCl}_4$  und anschließende Reduktion des gebildeten  $\text{TiO}_2$  mit Wasserstoff oder Ammoniak erreicht werden.

Die Belegung mit selektiv absorbierendem  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (B) kann nach den in der DE-A-43 40 141 beschriebenen CVD-Verfahrensvarianten erfolgen, indem zunächst durch Zersetzung von  $\text{Fe(CO)}_5$  in Gegenwart von Wasserdampf ein Magnetitfilm abgeschieden wird, der anschließend mit Luft zu  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oxidiert wird, oder zunächst durch oxidative Zersetzung von  $\text{Fe(CO)}_5$  ein  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Film abgeschieden wird, der mit Wasserstoff zu eisen(II)haltigen Produkten reduziert und anschließend mit Luft zu  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oxidiert wird. Für alle diese Verfahrensschritte sind Temperaturen von 200 bis 350°C geeignet.

Vanadium(V)oxidschichten (B) können durch Gaspha-

senzersetzung von Vanadiumoxychlorid mit Wasserdampf abgeschieden werden.

Titannitridbeschichtungen können schließlich durch Gasphasenzersetzung von Tetrakis(dialkylamido)titankomplexen  $Ti(NR_2)_4$  (R: insbesondere Methyl oder Ethyl) in Gegenwart von Ammoniak bei 200 bis 350°C erzeugt werden (Chemistry of Materials, 3, 1138–1148 (1991)).

Farblose hochbrechende Schichten (B), die im wesentlichen aus Titandioxid oder Zirkoniumdioxid bestehen, können naßchemisch durch Hydrolyse anorganischer Salze der Metalle aufgebracht werden, wobei anschließend maximal bei 350°C getrocknet bzw. geglüht wird (DE-A-20 09 566 und US 3 087 828 bzw. die eingangs angegebene Literatur).

Äußere Schutzschichten (C), die im wesentlichen aus farblosen oder selektiv absorbierenden Metalloxiden bestehen, können nach den bereits beschriebenen Verfahren durch oxidative bzw. hydrolytische Gasphasenzersetzung der Metallcarbonyl bzw. der Metallalkoholate oder naßchemisch durch Hydrolyse organischer Metallverbindungen (Silicium, Aluminium) oder anorganischer Metallsalze erzeugt werden.

$SiO_2$ -Schichten (C) können dabei naßchemisch durch Hydrolyse von Siliciumalkoholaten wie Tetraethoxysilan in Gegenwart eines Alkohols und von wäßrigem Ammoniak (DE-A-44 05 492) oder durch Gasphasenzersetzung von Alkanoyloxyresten enthaltenden Silanen wie Di-tert.-butoxydiacetyloxysilan in Gegenwart von Wasserdampf bei 150 bis 300°C (DE-A-44 37 752) abgeschieden werden.

Phosphat-, chromat- und/oder vanadathaltige sowie phosphat- und  $SiO_2$ -haltige äußere Schichten (C) können nach den in der EP-A-595 131 und in der DE-A-44 14 079 beschriebenen Passivierungsverfahren durch hydrolytische oder oxidative Gasphasenzersetzung von Oxidhalogeniden der Metalle (z. B.  $CrO_2Cl_2$ ,  $VOCl_3$ ), insbesondere von Phosphoroxhalogeniden (z. B.  $POCl_3$ ), Phosphor- und Phosphorsäureestern (z. B. Di- und Trimethyl- und -ethylphosphit) und von Aminogruppen enthaltenden Siliciumorganen (z. B. 3-Aminopropyltriethoxy- und -trimethoxysilan) aufgebracht werden.

Glanzpigmente, die in wäßrigen Systemen besonders stabil sind, werden bei kombinierter Zersetzung der Phosphor- und Siliciumverbindungen erhalten.

Die erfindungsgemäßen Glanzpigmente eignen sich vorteilhaft für viele Zwecke, wie zur Einfärbung von Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten, Zubereitungen der dekorativen Kosmetik und besonders von Lacken, insbesondere auch Automobillacken, Tinten und Druckfarben, vor allem Sicherheitsdruckfarben. Bei der Applikation im Druck sind alle bekannten Druckverfahren, z. B. Siebdruck, Tiefdruck, Bronzierdruck, Flexodruck und Offsetdruck, geeignet.

Für diese Anwendungszwecke lassen sich die erfindungsgemäßen Pigmente auch vorteilhaft in Abmischung mit transparenten und deckenden Weiß-, Bunt- und Schwarzpigmenten sowie auch herkömmlichen transparenten, bunten und schwarzen Glanzpigmenten auf der Basis von metall-oxidbeschichteten Glimmer- und Metallpigmenten, plättchenförmigen Eisenoxiden, Graphit, Molybdänsulfid und plättchenförmigen organischen Pigmenten verwenden.

#### Beispiele

##### Herstellung und Anwendung von erfindungsgemäßen Glanzpigmenten

Bei der Einarbeitung der Pigmente in Lack wurden jeweils 0,4 g Pigment in 3,6 g eines Polyester-Mischlackes mit 21 Gew.-% Feststoffanteil eingerührt und 2 min im Red

Devil dispergiert. Mit einer Rakel (160 µm Naßfilmdicke) wurden auf schwarzweißem Karton Abzüge der pigmentierten Lacke angefertigt.

#### Beispiel 1

a) In einem mit Rückflußkühler und Rührapparat versehenen Rundkolben wurden 100 g Aluminiumpulver (BET-Oberfläche 1,2 m<sup>2</sup>/g, mittlere Teilchengröße 59,6 µm) in 2000 ml Isopropanol suspendiert. Dann wurden parallel 23,5 ml einer wäßrigen Ethanolösung (26,5 Gew.-% Wasser) und 400 ml einer Lösung aus 77 g Zirkoniumtetra-n-propoxid, 21,5 g Benzoesäure und 320 ml Isopropanol mit einer Dosiergeschwindigkeit von 3 ml/h bzw. 40 ml/h zugegeben.

Nach einer Nachrührzeit von 1 h wurde das Produkt abfiltriert, gründlich mit Isopropanol gewaschen und unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur getrocknet.

Es wurden 144 g eines Pigments mit einem Zirkoniumgehalt von 10,2 Gew.-% und einem Kohlenstoffgehalt von 10,1 Gew.-% erhalten, das beim Aufkühlen des Reaktionsgemisches auf Filterpapier eine schwache, von rot nach grüngold changierende Farbe zeigte.

IR-Spektrum (DRIFT): Banden bei 1590, 1540, 1440, 1430, 720 und 670 cm<sup>-1</sup>

b) Anschließend wurde 125 g des in a) erhaltenen Pigments in einem Wirbelschichtreaktor (beschrieben in der EP-A-571 836) unter Fluidisierung mit insgesamt 700 l/h Stickstoff auf 230°C erhitzt.

Aus einer auf 70°C erwärmten Vorlage wurden 23 g Molybdänhexacarbonyl mit einem Stickstoffstrom von 200 l/h in 6 h in den Reaktor überführt und zu Molybdän und Kohlenmonoxid zersetzt.

Das erhaltene Pigment hatte einen Molybdängehalt von 4,6 Gew.-%, einen Zirkoniumgehalt von 9,8 Gew.-% und einen Kohlenstoffgehalt von 8,2 Gew.-% und zeigte, im Lack appliziert, bei nahezu unverändert starkem metallischen Glanz eine kräftige, rote Interferenzfarbe, die bei steileren Betrachtungswinkeln nach Grüngold abkippte.

#### Beispiel 2

a) Analog Beispiel 1a) wurden 75 g feineres Aluminiumpulver (BET-Oberfläche 4,5 m<sup>2</sup>/g, mittlere Teilchengröße 20,1 µm) in 1500 ml Ethanol unter Einsatz von 67 ml der wäßrigen Ethanolösung (26,5 Gew.-% Wasser) und 920 ml einer Lösung aus 177 g Zirkoniumtetra-n-propoxid, 49,5 g Benzoesäure und 650 ml Ethanol mit benzoathaltigem Zirkoniumoxid beschichtet.

Es wurden 178 g eines Pigments mit einem Zirkoniumgehalt von 19,5 Gew.-% und einem Kohlenstoffgehalt von 20,1 Gew.-% erhalten, das auf Filterpapier eine schwache, von grün nach blau changierende Farbe zeigte.

b) Analog Beispiel 1b) wurden 160 g des in a) erhaltenen Pigments unter Verwendung von 40 g  $Mo(CO)_6$  in 12 h mit Molybdän beschichtet.

Das erhaltene Pigment enthielt 14,3 Gew.-% Mo, 18,9 Gew.-% Zr und 16,7 Gew.-% C und zeigte, im Lack appliziert, bei nahezu unverändert starkem metallischen Glanz eine kräftige, grüne Interferenzfarbe, die bei steileren Betrachtungswinkeln nach Blau abkippte.



## Beispiel 3

a) In einem mit Rückflußkühler und Rührapparat versehenen Rundkolben wurden 75 g eines silberfarbenen  $\text{TiO}_2$ -beschichteten Glimmerpigments (Iriodin® 103 Rutil Sterling Silber, Merck; BET-Oberfläche  $8,4 \text{ m}^2/\text{g}$ , mittlere Teilchengröße  $20,1 \mu\text{m}$ ) in 1500 ml Ethanol suspendiert. Dann wurden parallel 75 ml einer wäßrigen Ethanollösung (26,5 Gew.-% Wasser) und 1250 ml einer Lösung aus 240 g Zirkoniumtetra-n-propoxid, 67,5 g Benzoesäure und 1000 ml Ethanol mit einer Dosiergeschwindigkeit von 3 ml/h bzw. 50 ml/h zugegeben.

Es wurden 193 g eines Pigments mit einem Zirkoniumgehalt von 21,9 Gew.-% und einem Kohlenstoffgehalt von 21,2 Gew.-% erhalten, das auf Filterpapier eine schwache, von grün nach rot changierende Farbe zeigte.

b) Analog Beispiel 1b) wurden 166 g des in a) erhaltenen Pigments unter Verwendung von 41 g  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  in 12 h mit Molybdän beschichtet.

Das erhaltene Pigment enthält 6,7 Gew.-% Mo, 21,0 Gew.-% Zr und 16,0 Gew.-% C und zeigte, im Lack appliziert, eine grüne Interferenzfarbe, die bei steileren Betrachtungswinkeln nach Rotviolett abkippte.

## Patentansprüche

1. Goniochromatische Glanzpigmente auf Basis mehrfach beschichteter plättchenförmiger Substrate, die eine carboxylathaltige Zirkoniumoxidschicht als niedrigbrechende Schicht enthalten.

2. Glanzpigmente nach Anspruch 1, bei denen die Zirkoniumoxidschicht ein Carboxylat der allgemeinen Formel I



in der R Phenyl oder Naphthyl, das jeweils durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl oder -Alkoxy substituiert sein kann,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_9$ -Alkyl oder Wasserstoff bedeutet, enthält.

3. Glanzpigmente nach Anspruch 1 oder 2, bei denen das Molverhältnis von Carboxylat zu Zirkonium 0,5 bis 1,5 : 1 beträgt.

4. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei denen die Substratplättchen mindestens ein Schichtpaket aus

A) einer carboxylathaltigen Zirkoniumoxidschicht und

B) einer reflektierenden Schicht, die für sichtbares Licht zumindest teilweise durchlässig ist,

sowie gegebenenfalls zusätzlich

C) eine äußere Schutzschicht

aufweisen.

5. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei denen die Schicht (B) im wesentlichen aus Metallen, Metalloxiden, Metallsulfiden oder Metallnitriden oder deren Gemischen besteht.

6. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 5, bei denen die Schicht (C) im wesentlichen aus farblosen oder selektiv absorbierenden Metalloxiden besteht und/oder phosphat-, chromat- und/oder vanadathaltig ist.

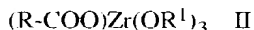
7. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 6, die nur ein Schichtpaket (A) + (B) aufweisen.

8. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 7, bei

denen das plättchenförmige Substrat im wesentlichen aus Metallplättchen, silikatischen Plättchen, die bereits mit hochbrechenden Metalloxiden beschichtet sind, plättchenförmigen Metalloxiden, plättchenförmigen Metallsulfiden, Graphitplättchen oder Bornitridplättchen oder deren Gemischen besteht.

9. Verwendung von Glanzpigmenten gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 zum Einfärben von Lacken, Druckfarben, Tinten, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik.

10. Verfahren zur Beschichtung eines pigmentären Substrats mit einer carboxylathaltigen Zirkoniumoxidschicht, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Zirkoniumalkoxy-carboxylat der allgemeinen Formel II



in der

R Phenyl oder Naphthyl, das jeweils durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl oder -Alkoxy substituiert sein kann,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_9$ -Alkyl oder Wasserstoff bedeutet und

$\text{R}^1$  für  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -Alkyl steht,

in Gegenwart der Substratteilchen und eines organischen Lösungsmittels, in dem das Zirkoniumalkoxy-carboxylat löslich ist, hydrolytisch zersetzt.